

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-088632

(43)Date of publication of application : 28.03.1990

(51)Int.Cl. C08G 63/672

(21)Application number : 01-201491

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS & CO

(22)Date of filing : 04.08.1989

(72)Inventor : GREENE ROBIN N  
GOODLEY GEORGE R  
KING CHARLES

(30)Priority

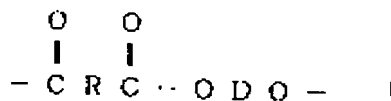
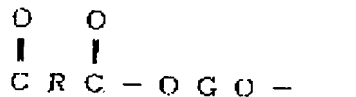
Priority number : 88 229031 Priority date : 05.08.1988 Priority country : US

## (54) THERMOPLASTIC COPOLYMERIZED POLYETHER ESTER ELASTOMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject elastomer composting a straight-chain bondage obtained by an ester bonding of a long-chain ester unit and a short-chain ester unit at a specific ratio, having a high strength a high no-load strength and a high melting point and a small permanent elongation.

CONSTITUTION: The objective elastomer is provided by heating at 150-260° C, for example, terephthalic acid or 2,6-naphthalene dicarboxylic acid dimethyl ester with a long-chain glycol and an excessive diol in the presence of a catalyst such as tetrabutyl titanate or the like and a branching agent such as glycerol or the like, and comprises 70-90 wt.% of a long-chain ester unit shown by formula I (R is a bivalent residue derived by removing a carboxyl group from a dicarboxylic acid; G is a bivalent reduce derived by removing a hydroxyl group from a long-chain polyalkylene ether glycol comprising 80-97 mole% of tetrahydrofuran and 3-80 mole% of a cyclic alkylene oxide) and 10-30 wt.% of a short-chain ester unit shown by formula II (D is a bivalent residue derived by removing a terminal hydroxyl group from diol).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-88632

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 G 63/672

識別記号

NNH

庁内整理番号

6904-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)3月28日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 22 頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性共重合ポリエーテルエステルエラストマー

⑯ 特 願 平1-201491

⑰ 出 願 平1(1989)8月4日

優先権主張 ⑱ 1988年8月5日 ⑲ 米国(US) ⑳ 229031

㉑ 発 明 者 ロビン・ニコラス・グ リーン アメリカ合衆国デラウェア州19810ウイルミントン・ジャ  
ステインレイン 2533

㉒ 発 明 者 ジョージ・リチャー ド・グッドレイ アメリカ合衆国ノースカロライナ州28501 キンストン・  
ライレイロード 2302

㉓ 発 明 者 チャールズ・キング アメリカ合衆国バージニア州23236 リッチモンド・アシュ  
ワースドライブ 9716

㉔ 出 願 人 イー・アイ・デュボ ン・デ・ニモアス・ア ンド・カンパニー アメリカ合衆国デラウェア州ウイルミントン・マーケツト  
ストリート 1007

㉕ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

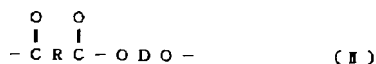
熱可塑性共重合ポリエーテルエステルエ  
ラストマー

2 特許請求の範囲

1. エステル結合によって頭-尾結合した多数  
の直鎖内の長鎖及び短鎖状エステルの繰り返し単  
位から本質的に構成されたエラストマーであり、  
該長鎖エステル単位は該エラストマーの70ない  
し90重量%を占めて下記式



によって表され、及び該短鎖エステル単位は該エ  
ラストマーの10ないし30重量%を占めて下記  
式



但し両式中

Rはテレフタル酸及び2,6-ナフタレン  
ジカルボン酸から成る部類から選択されたジ

カルボン酸からカルボキシル基を除いた後に  
残る二価の残基を示し、

Gは80ないし97モル%の共重合したテ  
トラヒドロフラン、及び2、3又は4炭素原  
子を有する環式アルキレンオキシドであって、  
該環式アルキレンオキシドの炭素原子の一つ  
に結合する炭素原子1又は2のn-アルキ  
ル置換基を有する、3ないし20モル%の共重  
合した環式アルキレンオキシドを含む長鎖ポ  
リアルキレンエーテルグリコールからヒドロ  
キシル基を除いた後に残る二価の残基を示し、  
そして1,500ないし5,000の範囲の数  
平均分子量を有しており、及び

Dはエチレングリコール及び1,4-ブタ  
ンジオールから成る部類から選択されたジオ  
ールから末端ヒドロキシル基を除いた後に残  
る二価の残基を示す、

によって表されている、熱可塑性、セグメント状、  
直鎖状共重合ポリエーテルエステルエラストマ  
ー。

2. エラストマーを熔融紡糸することによる特許請求の範囲1項に記載のエラストマーのフィラメントを形成する方法。

### 3 発明の詳細な説明

#### 本発明の技術的背景

##### 本発明の技術分野

本発明は熱可塑性、セグメント状、直鎖状共重合ポリエーテルエステル エラストマーに関する。より詳細には、テトラヒドロフラン及び第二のエーテル単量体、例えば3-メチルテトラヒドロフランを含むポリエーテルで形成されたような軟質セグメントを有するエラストマーに関する。

本発明を要約すれば、80ないし97モル%の共重合したテトラヒドロフラン及び3ないし20モル%の共重合した環式アルキレンオキシド、好適には共重合した3-メチルテトラヒドロフランを含む長鎖ポリアルキレンエーテルグリコールから形成された軟質セグメントを有するセグメント状熱可塑性共重合ポリエーテルエステルは、高い強力、大きい無負荷力(unloading power)、高い

熔融温度及び小さい永久伸び(set)の改善された組み合わせを有する繊維及びフィルムを提供する。  
既往技術の説明

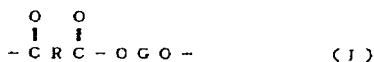
各種の広範囲な熱可塑性直鎖状ポリエーテルエステルが、各種の目的、特に成形品、フィルム及び繊維の生産に對し示唆されてきた。こうしたポリエーテルエステルは、とりわけウィットシーブ(Wilsiepe)の米国特許第3,766,146号、マコーマック(McCormack)等の米国特許第4,136,715号、ウォルフ(Wolfe)の米国特許第3,775,374号、ベル(Bell)等の米国特許第3,243,413号、及びニシムラ(Nishimura)等の“ポリエステルを基剤としたエラストマー(Elastomers Based on Polyester)”, J. Macromol. Sci. (Chem.), A1(4), 617-625(1967)から周知である。しかしこれらのポリエーテルエステル エラストマーは或種の特種な用途には適していない。例えば、おむつの脚部の伸縮性化に使用することを目標とした弾力的なストランド又はヒート・セット延伸繊維布において使用するため

-3-

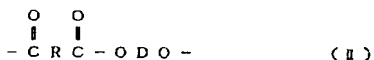
のナイロンのような線物繊維と混紡することを目標とした弾性繊維は、良好な引っ張り特性、高度な弾性、高い融点及び小さい永久伸びの組み合わせを必要とする。本発明の目的は上記の用途に適当な繊維又はフィルムに加工できる熱可塑性のエラストマーを提供することである。

#### 本発明の総括

本発明はエステル結合によって頭-尾結合した多数の直鎖内の長鎖及び短鎖状エステルの繰り返し単位から本質的に構成されたエラストマーであり、該長鎖エステル単位は該エラストマーの70ないし90重量%を占めて下記式



によって表され、及び該短鎖エステル単位は該エラストマーの10ないし30重量%を占めて下記式



但し両式中

Rはテレフタル酸及び2,6-ナフタレンジカルボン酸から成る部類から選択されたジカルボン酸からカルボキシル基を除いた後に残る二価の残基を示し、

Gは80ないし97モル%の共重合したテトラヒドロフラン、及び2、3又は4炭素原子を有する環式アルキレンオキシドであって、該環式アルキレンオキシドの炭素原子の一つに結合する炭素原子1又は2のn-アルキル置換基を有する、3ないし20モル%の共重合した環式アルキレンオキシドを含む長鎖ポリアルキレンエーテルグリコールからヒドロキシル基を除いた後に残る二価の残基を示し、そして1,500ないし5,000の範囲の数平均分子量を有しており、及び

Dはエチレングリコール及び1,4-ブタンジオールから成る部類から選択されたジオールから末端ヒドロキシル基を除いた後に残る二価の残基を示す、  
によって表されている、熱可塑性、セグメント状、

-5-

-6-

直鎖状共重合ポリエーテルエステル エラストマーを提供する。

好適な環式アルキレンオキシドは、テトラヒドロフランの共重合ポリエーテルとしてエラストマー中に混和されている 3-メチルテトラヒドロフランである。

本発明は又共重合ポリエーテルエステルの繊維及びフィルム、及びそれらの製造並びに処理の方法を提供する。

本発明はエラストマーの硬質セグメント及び軟質セグメントのモル比の関数として、本発明の種々なエラストマーから製造された熔融紡糸された及び延伸された繊維の永久伸び%のグラフを示す図面を参照することによって一層良く理解されよう。これらの図が描かれた元のデータは実施例中に示されている。

#### 好適な具体化の詳細な説明

下記の論議において、焦点は専らテトラヒドロフラン及び好適な環式アルキレンオキシド単量体である 3-メチルテトラヒドロフランの共重合ポ

リエーテルから形成される本発明のエラストマーに置いている。しかしエラストマーの環式のアルキレンエーテル含量が、該単量体で製造されたポリエーテルの配合物によって提供される時には同等な結果を得ることができる。

便宜上、本文中では下記のような幾つかの略号が使用される：

2 G / T エチレングリコール(2 G)及びテレフタル酸(T)から形成された硬質セグメント

4 G / T 1,4-ブタンジオール(4 G)及びテレフタル酸から形成された硬質セグメント

2 G / 2,6-N エチレングリコール及び 2,6-ナフタレンジカルボン酸(2,6-N)から形成された硬質セグメント

4 G / 2,6-N 1,4-ブタンジオール及び 2,6-ナフタレンジカルボン酸から形

-7-

-8-

	成された硬質セグメント
T H F	テトラヒドロフラン
M e T H F	3-メチルテトラヒドロフラン
P O	1,2-プロピレンオキシド
D M T	ジメチルテレフタレート
T B T	トリブチルチタネートエステル化触媒
A O - 3 3 0	エチル(Ethyl)社製の 1,3,5,トリメチル-2,4,6-トリス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル]ベンゼン酸化防止剤
イルガノックス(Irganox) 1 0 9 8	チバガイギー(Ciba Geigy)社製の N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロ桂皮酸アミド)酸化防止剤
S S	エラストマーの軟質セグメント

H S	エラストマーの硬質セグメント
H S / S S	硬質セグメント対軟質セグメントのモル比
% H S	硬質セグメントの% (エラストマーの全重量に対し)
M W	長鎖グリコールの分子量 (オリゴマー状環式アルキレンオキシドの含量に対して補正された)

本発明のエラストマーは基本的にはエラストマーの“軟質セグメント”を構成する長鎖エステル単位及びエラストマーの“硬質セグメント”を構成する短鎖エステル単位からつくられている。

本発明によれば、“長鎖エステル単位”、又は“軟質セグメント”はテレフタル酸又は 2,6-ナフタレンジカルボン酸を、テトラヒドロフランのランダム又はブロック共重合体及び少量のコモノマーと共に反応させ、長鎖重合体グリコールを形成することによって製造される。長鎖重合体グリコールは末端(又はできるだけ末端に近い)ヒドロキシル基、及び約 1,500 ないし 5,000、

-9-

-10-

好適には2,000ないし3,800の範囲の分子量を有している。これらの範囲内では、分子量分布が広くても狭くても本発明の使用に適當である。エラストマー中に混和される場合は、長鎖重合体グリコールはエラストマーの長鎖エステル繰り返し単位（軟質セグメント）を構成し、上記の式Iに示された構造を有する。一般に、本発明のエラストマーの軟質セグメントは、全体のエラストマーの70ないし90重量%を構成する。

テトラヒドロフランのコモノマーはアルキレンオキシド環中に2、3又は4の炭素原子を有する環式アルキレンオキシドである。1又は2炭素原子の $\alpha$ -アルキル置換基、好適にはメチルがアルキレンオキシド環の炭素原子に結合している。かようなコモノマーの混在は、このようなコモノマーが存在しない類似のエラストマーと比較して、その強力を著しく減少させることなく得られるエラストマーの永久伸び及び無負荷力を改善する。適当な環式アルキレンオキシド コモノマーの中には3-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ブ

ロピレンオキシド、3-メチルオキセタン及び3,3'-ジメチルオキセタンがある。好適なコモノマーは3-メチルテトラヒドロフランである。テトラヒドロフラン及び3-メチルテトラヒドロフランの共重合ポリエーテルグリコールはアーンスト(Ernst)の米国特許第4,590,285号の一般的方法に従って製造することができ、該開示を参照の上参考とされたい。一般にコモノマーの量はエラストマー中のテトラヒドロフラン及びコモノマーの合計量の3ないし20モル%の範囲内にある。好適には、このモル%は7ないし15の範囲内にある。コモノマーの所望のモル%は長鎖グリコールの配合により得ることができる。例えば、高含量のコモノマーを有するようなグリコールを低含量のコモノマー又はコモノマーを全く含まないグリコールと配合することができる。グリコールの所望の分子量も又配合により同様に得ることができる。

“短鎖エステル単位”又は“硬質セグメント”はポリエステルを形成するために、テレフタル酸

-11-

又は2,6-ナフタレンジカルボン酸をエチレングリコール又は1,4-ブタンジオールと反応させることにより形成される。エラストマー中に混和される時に、該ポリエステルは上記の式IIに示される構造の短鎖エステル繰り返し単位（硬質セグメント）を形成する。通常本発明のエラストマーの硬質セグメントは全体のエラストマーの10ないし30重量%を構成する。好適には硬質セグメントの量は15ないし27%である。上記の構造式IIの合計約10重量%よりも通常は少ない量で他のジオール又は二酸が硬質セグメントに含まれることに留意されたい。このような少量であれば、本発明のエラストマーの所望の性質に殆ど悪影響を及ぼさない。

前記の論議は本発明のエラストマーの必要な軟質及び硬質セグメントを形成するためにグリコール又はジオールと反応する“テレフタル酸又は2,6-ナフタレンジカルボン酸”に関するものであるが、本文で使用されるような前掲のジカルボン酸は二つの官能性カルボキシル基を有し、共重合

-13-

-12-

ポリエーテルエステルの形成の際にグリコール又はジオールとの反応において、ジカルボン酸と事実上同様に機能するこれらのジカルボン酸の当価物をも含むことを意図している。これらの当価物は酸ハロゲン化物及び無水物のようなエステル及びエステル形成誘導体を含んでいる。

本文に記載されたエラストマーは、通常のエステル交換反応で出発することにより便利に製造することができる。例えば、テレフタル酸又は2,6-ナフタレンジカルボン酸のジメチルエステルを長鎖グリコール及び過剰のジオールと共に触媒の存在において150-260℃で加熱し、同時にエステル交換によって生成したメタノールを除去する。温度、触媒、グリコールの過剰さ及び装置によつては、この反応は数分ないし数時間以内に完了することができる。この方法は下記の方法により分子量を増大できるプレポリマーの製造法を与える結果をもたらす。例えば長鎖グリコールは触媒の存在においてランダム化が起こるまで、高い又は低い分子量の短鎖エステルホモポリマー

又は共重合体と反応することができる。短鎖エステルホモポリマー又は共重合体は上記のようにジメチルエステル及び低分子量ジオールから、又は遊離の酸と酢酸ジオールから、エステル交換によって製造することができる。別法として、短鎖エステル共重合体は適当な酸、無水物又は酸クロリドから、例えばジオールとの直接エステル化により、又は酸と環式エーテル又はカーボネートとの反応のような他の方法により製造することができる。プレポリマーは又長鎖グリコールの存在において反応を行うことにより製造することもできる。

得られるプレポリマーは既知の重合の方法により過剰の短鎖ジオールの蒸留によって高分子量とすることができる。この重合又は蒸留の際に付加的なエステル交換交換が起こる；蒸留は分子量を増大し、共重合ポリエステル単位の配列をランダム化することに役立つ。この最終蒸留又は重合が普通の酸化防止剤の存在において、圧力5 mmHg以下及び約220-260℃で6時間以内、例えば0.5ないし5時間行われるならば、普通

最良の結果が得られる。最も実的な重合技術は重合反応を完結させるために、エステル交換に依存することである。高温における過剰な滞留時間、及び随伴する恐れのある熱分解を避けるために、エステル交換において触媒を用いることができる。好適な触媒はテトラブチルチタネート(TBT)及び/又はブチル第一錫酸である。

エステル交換重合は一般に溶剤を添加することなく熔融物中で行われるが、低温で揮発性の成分を除去し易くするために不活性溶剤を添加することができる。この技術は、例えば直接エステル化によるプレポリマーの製造の際に特に有効である。他の適当な重合技術も特定の重合体の製造に有用である。プレポリマーの重合は分割された固形のプレポリマーを、真空中で又は不活性気体流中で加熱して遊離した低分子量ジオールを除去することにより固相中で実施することもできる。この種の重合は“固相重合”(又は短縮して“SPP”)と称される。

バッチ又は連続法が上記の方法又は共重合ポリ

-15-

エステル重合体の製造の任意の段階で使用することができる。プレポリマーを用いるエステル交換による連続重合は商業的な方法として充分確立されており、通常好適である。本発明のエラストマーの製造において、エラストマーの熔融強度を増大するために既知の分枝剤を混和することが往々にして望ましい。こうした場合は、分枝剤は重合体100g当たり0.001ないし0.005当量の濃度で使用される。分枝剤は3-6のヒドロキシル基を有するポリオール、3又は4のカルボキシル基を有するポリカルボン酸又は合計3-6のヒドロキシル基及びカルボキシル基を有するヒドロキシ酸であることができる。代表的なポリオール分枝剤はグリセリン、ソルビトール、ペンタエリトリトール、1,1,4,4-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、トリメチロールプロパン、及び1,2,6-ヘキサントリオールを含んでいる。適当なポリカルボン酸分枝剤はヘミメリト酸、トリメリト酸、トリメシン酸、ピロメリト酸、1,1,2,2-エタントトラカルボン酸、

-17-

-16-

1,1,2-エタントリカルボン酸、1,3,5-ベンタントリカルボン酸、1,2,3,4-シクロベンタントラカルボン酸等を含む。酸はそのまま使用することもできるが、それらの低級アルキルエステルの形態で使用する方が好適である。

普通の添加剤を既知の方法で共重合ポリエステルエラストマー中に混和することができる。添加剤は酸化防止剤、紫外線安定剤、充填剤、顔料等として機能することができる。

本発明によれば、エラストマー中の硬質セグメントの重量%は10ないし30%、好適には15ないし27%の範囲にある。硬質セグメントの組成に依存して、硬質セグメント対軟質セグメントのモル比は下記の範囲内にある：

HS	HS/SS範囲
4G/T	2-5
2G/T	3-5
2G/2,6-N	1.5-2.5
4G/2,6-N	1.5-2.5

エラストマーのHS/SSが好適な範囲の最低値

-267-

-18-

以下であれば、エラストマーは通常望ましくない程小さい強力和低い融点を有している。HS/SSが好適な範囲内に増大すると、永久伸びは増加するが、熱安定性は改善される。しかし、軟質セグメントの分子量の増加は通常永久伸びの望ましい減少を伴う。HS/SSの最大好適値以上では、エラストマーの熔融加工の際、屢々困難に遭遇する。

#### 試 験 方 法

前記及び下記の実施例で挙げられる各種の特性及び性質は下記の試験方法により測定された。

100 m<sup>2</sup>/g で表した内部粘度は、W.R.ソレンソン(Sorenson)及びT.W.キャンベル(Campbell)著、“高分子化学の製造方法(Preparative Method of”、インターサイエンス(Interscience)社、第二版、(1968)44頁に従って測定された。100 m<sup>2</sup>/gのm-クレゾール中の重合体0.5gの30℃における溶液が使用される。

重合体中の硬質セグメントの濃度は下記式  
%HS = 重量%硬質セグメント =

$$\frac{100(M_{ss})[(w_1/M_1)-(w_2/M_2)]}{(M_{ss})[(w_1/M_1)-(w_2/M_2)]+(M_{hs})[(w_2/M_2)]}$$

上式中

wは重量であり、

Mは分子量である、及び下付きの添字

hsは硬質セグメント(短鎖エステル)

ssは軟質セグメント(長鎖エステル)

1は出発原料の二酸のジメチルエステルを示し、及び

2は長鎖グリコールを示す、

によって計算される。

式中で使用されたような長鎖グリコールの重量は、グリコールの合計重量から不活性のオリゴマー状環式エーテルの重量を差し引いたものであることに留意されたい。オリゴマー状エーテルは通常約2重量%の量に及んでいる。

グリコールの数平均分子量は、ピリジン中で過剰の無水酢酸とグリコールを反応させ、次いで水酸化ナトリウムで逆滴定して生じた酢酸の量を測

-19-

定することにより決定される。

熔融温度はB.ワンダーリッヒ(Wunderlich)著、レンセラール・ポリテクニク・インスティテュート(Rensselaer Polytechnic Institute)(1981)発行の“熱分析(Thermal Analysis)”による、デュボン9900型示差走査熱量計(DSC)を用いて測定され、第二加熱サイクルで観察された等方熔融物(isotropic melt)への遷移の吸熱の最低点における温度として定義される。

デニール当たりのg(gpd)で表した破断時強力T及び破断時の伸び率%は、ASTM法D2853-72“弾性糸の破断荷重及び伸びの標準試験方法(Standard Test Method for Breaking Load and Elongation of Elastomeric Yarns)”に従って、2712(002)系列の空気作動グリップ(Pneumatic Action Grips)を備えたインストロン(Instron)試験機を用いて測定される。しかし、下記の実施例Ⅷ-Xの場合は、試料フィラメントとグリップの間の接触点は、フィラメントの直径が延伸により減少した際の滑りを防止する

-21-

ゴム製パッドによりクッションを与えられた。ゴム製パッドの使用により、グリップにパッドがない時に測定されたものよりも幾分高い強力が記録される結果を招いた。

“無負荷力”はASTM D2731-72の一般方法、“弾性糸の破断荷重及び伸びの標準試験方法”に従って測定された。ゲージ長さ2インチ(2.5 cm)の三つのフィラメント及び0から300%までの伸張サイクルを各測定に使用した。無負荷力(特定の伸びにおける応力)は試料を800%/分の一定の伸び速度で五回循環試験し、次いで五回の伸びの後に半分間300%の伸びに保たれた後に測定される。この最後の伸びからの荷重を除く際に、応力又は無負荷力を各種の伸びで測定する。無負荷力は本文では60、100及び210%の伸びにおいて報告され、夫々UP<sub>60</sub>、UP<sub>100</sub>及びUP<sub>210</sub>と呼称される。無負荷力は有効テックス当たりのデシニュートン(dN/tex)で与えられるが、下記の第1-8表においては、読み易いように無負荷力、dN/tex<sub>100</sub>

-20-



は1000倍で表され、それ故“ミリ”デシニュートン/tex (即ち、 $10^{-3} \text{ dN/tex}$ ) で記載されている。

永久伸び率はASTM D 2731-72の方法に従って測定された。

弾性繊維の“熱安定性”は秤量された繊維試料を加熱することにより測定される。約500ないし1,000 d texの長さ10 cmのマリチフィラメント糸試料を130℃に加熱された炉中に15分間懸垂する。試料から吊す重りは始めのデニール当たり0.04 gの応力( $0.04 \text{ g/dtex}$ )を試料に付与するように調節される。もし(a)試料が試験の間に破断するか又は(b)試料を室温に戻し、そして試料から重りを取り去った後に試料がなおその始めの長さの三倍以上に変形しているならば、試料の熱安定性は不合格であると判定される。

“ヒート・セット(heat setting)効率”はフィラメント試料をその始めの長さの三倍に延伸しながら、試料を所与の温度に30秒間加熱すること

により、所与の温度で測定される。フィラメントの、始め、延伸後及び最終の(即ち熱処理後緩和された)デニールを測定し、夫々 $d_0$ 、 $d_1$ 及び $d_2$ と表示する。ヒートセット効率は下記表現

$$100(d_0 - d_1)/(d_0 - d_2)$$

によって定義される。

下記の実施例は本発明を例証するものであり、本発明の範囲を制限するものではなく、本発明は特許請求の範囲によってのみ規定される。実施例、表、図面中において、アラビア数字で識別される試料は本発明のものであり、大文字で識別される試料は本発明の範囲外にある比較試料である。

#### 実施例 I-VII

実施例 I、II 及び III は 4 G/T 硬質セグメント、及び軟質セグメント中に THF/3-Me THF 共重合ポリエーテルを有する本発明のエラストマーで製造された繊維の有する改善された永久伸び及び無負荷力が、エラストマー中に 3-Me THF コモノマーを持たない類似の繊維より優れていることを示している。約 2,000 の呼称数平均

分子量のグリコールから製造された軟質セグメントを有するエラストマー繊維の場合の実施例 I、約 2,800 の分子量の場合の実施例 II、及び約 3,500 及びそれ以上の分子量の場合の実施例 III において改善が示されている。これらの実施例において包含される全体の範囲は(a)分子量については約 1,850 から約 5,000、及び(b)硬質セグメント対軟質セグメントのモル比(HS/SS)については約 2.4 ないし 4.5 である。

実施例 IV においては、硬質セグメントが 2 G/T である本発明の弾性繊維について、永久伸び及び無負荷力における優位性が示されている。実施例 V 及び VI においては、優位性は硬質セグメントが夫々 4 G/2.6-N 及び 2 G/2.6 N である硬質セグメントについて示されている。実施例 VII は 4 G/T の硬質セグメント、及びテトラヒドロフラン及びポリプロピレンオキシド(THF/PO)の共重合ポリエーテルを含む軟質セグメントを有する弾性繊維について、本発明を例示している。

実施例 I-VII のエラストマー及び繊維試料を製造するために下記の一般的方法が使用された。エラストマーの特性及び繊維の機械的性質は添付第 1-7 表及び第 1-5 図に総括されている。

実施例 I-VII のエラストマー用のテトラヒドロフラン/3-メチルテトラヒドロフラン(THF/Me THF)共重合体は、下記のようにして製造された。重量 96 g のフルオロスルホン酸を 10℃に冷却された THF 中の 1.4%の 3-Me THF の混合物 2,500 g に添加した。混合物を 35℃に 4 時間保持し、1,200 ml の水で急冷した。未反応の THF と 3-Me THF を留去し、得られる共重合体を 1,200 ml の水で二回洗浄した。次いで共重合体を石灰で中和し、120℃で真空中で乾燥し、そして濾過した。得られた共重合体は 3,217 の分子量(末端基の滴定により定量)を有し、及び 7 モル%の 3-Me THF (メチルのプロトンと内部鎖のプロトンとの比からプロトン核磁気共鳴により定量)を含んでいた。異なる濃度の 3-Me THF を有する他の T

H F / M e T H F 共重合体を同様な方式で製造した。

第1表の比較試料“A”用のエラストマーを製造するために、下記の重量の成分を蒸留用の装置を備えた300 cm<sup>3</sup>の反応かま中に入れた：

約2,000の数平均分子量を有し、約2重量%のオリゴマー状環式エーテルを含むポリテトラメチレンエーテルグリコール(又ポリテトラヒドロフラングリコール、p-T H Fとも称される)29.5g

1,4-ブタンジオール(4G)10.0g

ジメチルテレフタレート(DMT)10.9g

A O - 3 3 0 酸化防止剤0.15g 及び

エチレングリコール中の5重量%のテトラブチルチタネート(T B T)触媒1.5 cm<sup>3</sup>。

これらの量は理論収量40gの重合体を得られるように計算されている。硬質セグメント(H S)の重量%は23.0であり、硬質セグメント対軟質セグメントのモル比(H S / S S)は2.89であった。

-27-

反応温度及び/又はエステル交換触媒を多少変える以外は、類似の方法で第1-7表に記載された他のエラストマー組成物を製造した。250℃より高い温度では重合体の分解速度が重合速度と競合し始めるので、通常かような高温は避けた。常時という訳ではないが、普通は重合体は上記のようにして抽出された。幾つかの場合では、酸化防止剤は紡糸用の調製物において乾燥の前に表面粉末(surface powder)として添加された。時には、得られたエラストマーの分子量が、その内部粘度の測定(例えば約1.65以下)からして、フィラメントの良好な性質を得るには充分高くない場合、エラストマーを160℃で12ないし72時間加熱することによる固相重合(S P P)によって分子量を増大させた。使用されるS P Pの総計は始めの内部粘度が約1.65ないし2の所望の範囲よりどの程度低いかによって定められた。S P Pに付されたエラストマー試料は肩文字“s”を付けて表示された。

各エラストマー試料約20gを約180-26

反応かまフラスコの内径と一致するような環形の断面(cut)を備えたステンレス鋼の攪拌機をかまの底から約0.3 cm (1/8インチ)に位置させた。攪拌を開始した。次いでかま及びその内容物を237℃に加熱されたウッド金属浴中に45分間入れ、その間攪拌を継続し、混合物からメタノールを蒸留した。次いで反応系の圧力を1時間に亘って水銀柱0.3 mmまで減圧とした。更に1時間減圧で蒸留を継続した。得られる粘稠な熔融生成物をかまから取り出し、放冷した。冷えた生成物を小片に切断し、数時間アセトンに浸漬し、存在するオリゴマー状環式エーテルを除去した。次いでアセトンをデカンテーションし、約1%の“イルガノックス”1098酸化防止剤を含む新しいアセトンを添加した。次いで穏やかに還流することによりアセトンを除去した。こうして酸化防止剤はエラストマーにより吸収された。次いで僅かに窒素を流しながら真空下100-110℃でエラストマーを24-48時間乾燥した。得られるエラストマーは1.81の内部粘度を有していた。

-28-

0℃でフィラメントに熔融紡糸し、約2×及び3×の延伸比でポピン上に集積した。強力、破断伸び、及び永久伸び及び無負荷力が測定された。実施例I-III7の場合は、T、E及びUPとして報告された値は最良の個々のフィラメントの結果であり、永久伸び%は三回の測定の平均値であった。第1-7表において、報告された値は最良の結果を与えた延伸フィラメント(約2又は3×延伸のいずれか)の場合である。

熔融紡糸を行うために、内径2.2 cm (7/8インチ)及び長さ12.7 cm (5インチ)の内筒状のセルが使用された。セルには試料の頂部に挿入された油圧的に駆動されるラムが取り付けられた。ラムはセルの内部にぴったり適合するように設計された、置き換え可能な(replacable)“テフロン(Teflon)”チップを有していた。セルの下方四分の一を取り巻いている環状の電気加熱器がセル温度の調節に使用された。セル加熱器の内部の熱電対が“セル温度”を記録した。セルの底分に付属して紡糸口金があった。その内部には直径

-29-

-270-

-30-

1.27 cm (0.5 インチ) 及び長さ 0.64 cm (0.25 インチ) の寸法の円筒形の通路があり、セルの中空部の底に連結していた。紡糸口金の中空部は底(即ち、出口への小部屋[closet])から出発して下記の順序に挿入された、下記のメッシュ: 50、50、325、50、200、50、100、及び50; のステンレス鋼のフィルターを含んでいた。圧縮可能な環状のアルミニウムのシールがフィルターの“堆積”の頂部に嵌合された。フィルターの下方に長さ約 2.5 cm (1 インチ) 及び内径 0.15 cm (1/16 インチ) の円筒形の通路があり、その下端は長さ 0.069 cm (0.027 インチ) 内径 0.023 cm (0.009 インチ) の寸法の出口の最終オリフィスと適合するようにテーパ(垂直から 60° の角度で)が付いている。紡糸口金の温度は別個の環状加熱器で制御された。

約 1.6 ないし 2 の範囲の内部粘度を有する乾燥したエラストマー試料を小片に切断し、酸化防止剤 A O - 330 を軽く散布した。乾燥片を乾燥

窒素気流下で約 100°C の温度に加熱予備加熱されている上記のセルに入れた。試料に約 34,500 kPa (5,000 psi) の圧力をかけ、フィラメントの押出しが始まるまで紡糸口金の温度を上げた。次いで、熔融したフィラメントがもはや熔融破壊を呈せず、1 分当たり約 0.5 g の押出量で 4× に延伸できるまで、温度を調節し、通常は上げた。その押出量で、フィラメント試料は順次 (a) 40 m/分 で回転し、その上に四つのラップ(wrap)ができる巻取りロール、(b) ロールの速度が所望の延伸速度に比例して増速され、その周囲にフィラメントの四つのラップできる延伸ロール、及び (c) 延伸ロールの速度より僅かに遅い速度で回転し、その上にフィラメントが巻取られるポビンに向かって前進する。フィラメント間の付着を防止するためにフィラメントが巻取りロールに到着する前又は到着時に、フィラメントに仕上げを施すことができるが、実施例 I-VII のフィラメントは 0.5 g/時間の押出量で熔融紡糸する場合、いずれも仕上げを必要としなかつ

た。

次いで試料の性質を測定した。結果は各表中に記載されており、表中の欄の見出しの“T”及び“E”は夫々試料の強力及び破断時伸びを示しており、及び総ての他の略号は前に定義されたものである。

## 第 1 表

HS = 4 G / T、分子量 = ~ 2,000

(実施例 I 及び第1図)

試料	%HS	MW (分子量)	Me- THF	HS/SS	T	E	UP <sub>100</sub>	UP <sub>40</sub>	永久伸び %
<u>本発明</u>									
1*	19.3	2171	3	2.50	0.533	436	16.1	5.0	39.3
2	25.1	2171	3	3.50	0.759	465	12.0	0	59.3
3	21.0	2127	8	2.73	0.528	470	22.1	7.8	35.0
4	25.4	2127	8	3.50	0.786	347	13.0	0	50.8
5	21.0	1867	12	2.41	0.612	451	25.2	6.7	40.3
6	23.5	1867	12	2.78	0.780	436	22.4	4.2	43.7
7	30.0	1867	12	3.89	0.788	392	12.1	0	66.3
8	22.0	2368	20	3.20	0.528	518	23.9	7.4	33.3
9*	23.6	2368	20	3.50	0.534	366	19.8	2.5	41.3
10*	24.7	1941	7	3.09	0.560	543	14.5	0	52.7
11*	24.8	1911	8	3.06	1.02	379	17.6	0	47.5
<u>比較例</u>									
A	23.0	2000	0	2.89	0.578	339	11.3	0	54.5
B	25.1	2000	0	3.25	0.841	459	11.9	0	61.1
C*	29.2	2000	0	4.00	0.632	556	0	0	84.7

\* 配合物：50重量%MW1885(15)及び50重量%MW2000(0)。

Me THFのモル%は括弧内に示してある。

\* 配合物：65重量%MW1867(12)及び35重量%MW2000(0)。

## 第 2 表

HS = 4 G / T、分子量 = ~ 2,800

(実施例 II 及び第 2 図)

		MW Me -		永久伸び						
試料	%HS	(分子量)	THF	HS/SS	T	E	UP <sub>100</sub>	UP <sub>50</sub>	%	
本 発 明										
13	17.0	2553	3	2.50	0.945	417	17.6	6.0	28.7	
14	22.0	2553	3	3.44	0.720	360	14.3	2.4	44.2	
15*	24.7	2553	3	4.00	0.496	486	10.4	0	54.0	
16*	17.8	2673	7	2.75	0.556	433	15.7	5.6	43.3	
17	20.0	2673	7	3.19	0.647	420	18.0	6.4	34.2	
18	21.6	2673	7	3.50	0.731	458	21.3	7.4	34.7	
19	18.0	2975	12	3.10	0.509	495	25.7	9.6	31.3	
20	20.0	2975	12	3.52	0.585	500	26.7	9.4	33.0	
21	22.0	2975	12	4.00	0.570	467	24.8	8.5	33.0	
22*	20.0	2761	15	3.29	0.628	420	23.5	8.3	31.3	
23*	24.8	2460	8	3.13	0.558	442	18.5	5.6	35.0	
24*	21.0	2952	4.4	3.72	0.720	438	17.7	6.7	36.0	
比 較 例										
D	17.0	2900	0	2.82	0.819	336	11.2	2.4	46.7	
E	20.0	2900	0	3.44	0.371	443	12.3	4.5	45.0	
F	23.0	2900	0	4.11	0.706	388	8.7	0	64.0	

\* 配合物： 54重量%MW3685(15)、40重量%MW2000(0)  
及び6重量%MW1000(0)。

\* 配合物： 60重量%MW2900(0)、37重量%MW3685(15)  
及び3重量%MW1000(0)。

第 3 表

HS-4G/T、分子量=3500及びそれ以上

(実施例Ⅲ及び第3図)

試料	MW		Me -		HS/SS	T	E	UP <sub>100</sub>	UP <sub>10</sub>	永久伸び
	%HS	(分子重)	THF	%						
本 発 明										
25	15.5	3774	3		3.25	0.777	524	14.2	7.5	28.0
26	18.0	3774	3		3.90	0.566	596	11.6	4.1	44.5
27	13.9	3606	7		2.75	0.880	430	22.5	15.4	19.7
28	21.0	3606	7		4.51	0.811	378	21.2	4.6	30.3
29*	15.0	3500	15		2.91	0.346	493	22.2	7.7	31.7
30*	15.0	3785	15		3.14	0.393	488	19.6	8.1	25.3
31	18.0	3685	15		3.81	0.425	430	22.2	7.7	31.7
32*	20.0	3500	15		4.12	0.454	519	18.8	4.8	34.7
33	14.5	3446	20		2.75	0.397	636	25.9	11.4	25.3
34	15.6	3446	20		3.00	0.351	604	25.0	9.2	28.0
35	16.7	3446	20		3.25	0.498	485	27.4	10.0	24.7
36*	10.9	5000	15		2.85	0.358	470	18.8	9.1	19.7
37*	21.0	3246	7.5		4.08	0.828	408	24.9	11.3	22.2
比 較 例										
G	15.3	3394	0		3.00	0.589	545	7.9	0	60.7
H	21.0	3607	0		4.51	0.576	525	6.7	0	55.3

\* 50重量%MW3685(15)及び50重量%MW2900(0)の配合物。

試料 37 は 100℃ で 1/2 時間、沸騰水中で加熱  
緩和した。フィラメントは下記の性質（単位は表  
と同じである）：

T = 0.510

E = 613

UP<sub>10</sub> = 0.0241

UP<sub>5</sub> = 0.0138

永久伸び% = 17.3

を有していた。フィラメントの緩和加熱処理の結  
果、高い破断時伸び、60% 伸びにおける高い無  
負荷力及び改善された（即ち、小さい）永久伸び  
が得られることに留意されたい。

実施例 I、II 及び III のエラストマーの総ては 1  
50 ないし 195 の範囲の高い熔融温度を有し  
ていた。硬質セグメント対軟質セグメントの比（H  
S/SS）が増大するにつれて、エラストマーの  
熔融温度も又増大した。

第 4 表

HS = 2 G / T (実施例Ⅳ及び第4図)

試料	MW	Me -	THF	HS/SS	T	E	UP <sub>100</sub>	UP <sub>20</sub>	永久伸び %
%HS (分子量)									
<u>本発明</u>									
38	25.3	2081	8	3.90	0.679	321	13.8	0	40.3
39	20.7	2673	7	3.90	0.505	561	20.6	8.1	31.5
40*	23.6	2288	7	3.90	0.598	371	19.9	6.2	37.3
<u>比較例</u>									
I	26.0	2000	0	3.90	0.760	453	12.7	0	45.0
J	27.7	2000	0	4.25	0.641	507	12.6	0	54.5
K	19.8	2900	0	3.90	0.546	423	11.9	5.3	31.3

\* 配合物: 70重量%MW2000(0)及び30重量%MW3446(20)。

第 5 表

HS = 2 G / 2.6 T (実施例Ⅴ及び第5図)

試料	MW	Me -	THF	HS/SS	T	E	UP <sub>100</sub>	UP <sub>20</sub>	永久伸び %
%HS (分子量)									
<u>本発明</u>									
41	17.7	2081	7	1.80	0.691	428	20.9	8.6	33.2
42	22.0	2081	7	2.36	0.665	393	20.7	6.0	43.0
43	16.0	2613	8	1.97	0.690	389	21.8	9.9	28.3
44	15.0	3606	7	2.47	0.518	498	18.9	10.9	20.7
45	10.4	3685	15	1.71	0.440	481	21.8	6.7	21.3
46	13.0	3685	15	2.11	0.408	561	21.8	10.8	20.7
<u>比較例</u>									
L	21.3	2000	0	2.18	0.648	373	10.6	2.2	50.2
M	22.0	2000	0	2.28	0.653	353	11.6	0	51.7



第 6 表

HS-2G/2.6-N MW=2000 (実施例VI)

試料	MW	Me-	THF	HS/SS	T	E	UP <sub>100</sub>	UP <sub>50</sub>	永久伸び %
%HS (分子量)									
<u>本発明</u>									
47	18.1	2171	3.6	2.15	0.655	410	18.9	6.5	34.3
<u>比較例</u>									
N	20.0	2000	0	2.25	0.673	393	0	0	81.0

第 7 表

THF/PO (プロピレンオキシド) 共重合ポリエーテを有するSS

HS=4G/T (実施例VII)

試料	MW	Me-	PO	THF	HS/SS	T	E	UP <sub>100</sub>	UP <sub>50</sub>	永久伸び %
%HS (分子量)			モル%							
<u>本発明</u>										
12	20.7	2300	10	2.89	0.692	480	15.7	3.9	41.0	
<u>比較例</u>										
O	23.0	2000	0	2.89	0.645	401	8.0	0	68.3	

\* 実施例VIIの各試料は0.15重量%のトリメチルトリメリテート分枝剤を用いて製造された。

熔融紡糸されたエラストマーフィラメントの延伸は、延伸されなかった同一のフィラメントに比較して、フィラメントの強力、無負荷力及び永久伸びを向上させた。類似の改善は十分に高い速度でフィラメントを熔融紡糸することによっても得ることができた。又、弾性フィラメントも必要に応じ加熱処理（張力下で又は緩和状態で）することができる。これは通常強力及び永久伸びの減少及び破断時伸びの増加という結果を与えた。しかし、経済的な考慮からすれば、通常かような加熱処理は回避される。引き続いて加熱処理を行うことなく、所望の性質を有する紡糸（及び延伸）したままのフィラメントを提供することが好適である。紡糸したままの又は加熱処理されたフィラメント（緩和又は張力下）を固相重合することにより諸性質を更に増強することができる。

#### 実施例 Ⅶ

本発明のエラストマー、試料 48 は下記のような単量体蒸留器／オートクレーブ系中で製造された。蒸留器に：

p-T H F (2000 MW) を 5.571 kg、  
15 モル% の 3-M e T H F 及び 10 % T H F  
(1000 MW) を含む 90 重量% の (3800  
MW) を配合することにより製造された 13.5  
モル% の 3-M e T H F を含む p-T H F (3  
100 MW) を 8.188 kg、  
酸化防止剤 A O-330 を 90.8 g、  
ジメチルテレフタレート を 4.404 kg、  
1,4 ブタンジオール を 3.120 kg、及び  
テトラブチルチタネートを 36.3 g

装入した。この組成は 20.9 重量% の 4 G T 硬質セグメント及び 3.20 の H S / S S モル比を有するように計算された。混合物を 225 °C に加熱してメタノールを除去し、次いで得られるプレポリマーをオートクレーブ中に入れ、そして攪拌した。圧力を大気圧から約 1-2 mm H g に下げ、内容物を約 120 分間に亘って 248 °C に加熱した。攪拌機のトルクにより測定される粘度が増大するにつれて攪拌速度を小さくした。合計 151 kg のエラストマーの 12 バッチをこの方式で製

-40-

造した。

エラストマーを三つの直径 0.64 cm (0.25 インチ) の開口部を通して押出し、水が溢流するベルト上にキャストし、直径約 0.25 cm (0.1 インチ)、長さ 0.25 ないし 0.5 cm (0.1 ないし 0.2 インチ) のペレットとして切断する。H g 柱約 66 cm (26 インチ) の真空下で 6 時間、100 °C の真空炉中でペレットを乾燥した。エラストマーは、標準の直径 0.210 cm (0.0827 インチ)、長さ 0.800 cm (0.315 インチ) のオリフィスを有し、2.160 g の荷重で操作される、ケーイェンス (Kayeness) 社製の D-0053 型、メルト・フロー・インデクサー (Melt Flow Indexer) で測定した所、平均 9.3 ± 1.6 のメルト・フローを有していた。メルト・フローは 10 分間にメルト・フロー・インデクサーから 220 °C で押出されるグラム数として定義されている。

乾燥した配合ペレットをスクリュウ式熔融機、計量ポンプ付き紡糸ブロック (block)、及び直径

-42-

-41-

0.0635 cm (0.025 インチ)、長さ 0.097 cm (0.038 インチ) の 108 の毛細管を備えた紡糸パック (pack) から成る紡糸機により紡糸した。各 27 フィラメントを含む四本の線状糸 (threadline) を生じるようにエラストマーを計量した。紡糸されたままの糸の典型的な性質は下記の通りである：

デニール	869
T, g / デニール	0.69
E, %	668
U P <sub>210</sub> , d N / (t e x) <sub>210</sub>	0.0827
永久伸び %	44

おむつの脚部の伸縮自在用としてのこれらの糸の有用性は、おむつの機械接着工程をシミュレートすることにより呈示された。糸は 340 % 延伸され、おむつのポリエチレンの裏地シートに申し分なく接着された。かような高度な延伸は既知の弾性材料より優れた、本試料の糸の明らかな優越性を示している。

-43-

## 実施例 II

分子量 2,477 の THF / Me THF 共重合ポリエーテルにおいて 9% の 3-Me THF を有する、他の一連のエラストマー試料、試料 49-52 は前の実施例の一般的方法により製造され、フィラメントとして熔融紡糸された。エラストマーは押出され、水中で急冷され、フレークベレット状に切断され、実施例Ⅵに記載されたように乾燥され、次いでスクリー熔融され、そしてフィルター・バック及び直径 0.081 cm (0.032 インチ)、長さ 0.114 cm (0.045 インチ) の 60 のオリフィスを有する紡糸口金を包含した紡糸部位中で 220-225℃ において糸として紡糸された。糸は空气中で急冷され、組み合わされ、空気噴流中で融合し、それらに仕上げが施され、次いで供給ホイール上に巻き取られる。デニール及び性質は供給ホイール速度又はスクリー熔融機の速度によって調節された。供給ホイールの後の段階で、糸は供給ホイールよりも 5-10% 遅く回転しているパッケージ上に巻き取ら

れた。エラストマーの押出量は 1.94 kg / 時間であり、供給ホイール速度は 316 m / 分で、巻き上げ速度は 311 m / 分であった。比較試料 P は同様な方法で製造されたが、軟質セグメント中に 3-Me THF を含まず、2,000 の p-THF 分子量を有していた。それらから製造されたエラストマーの組成及びフィラメントの性質は第 8 表に総括されている。

-44-

-45-

第 8 表

HS=4G/T, MW=2,477, 9%MeTHF (実施例Ⅱ)									
試料	HS	HS/SS	デニール	I	E	UP <sub>311</sub>	永久伸び %	加熱安定性	
本発明									
49	18	2.55	1021	0.61	571	82.7	43.5	不良	
50	21	3.08	1091	0.67	449	106.5	46	良	
51	24	3.69	1132	0.70	560	103.1	52	良	
52	27	4.33	960	0.98	566	111.0	61	良	
比較例									
P*	23	2.85	1093	0.64	345	58.9	78		

\* 比較例 P は 2000 の MW を有し、MeTHF を持っていない。

前記の表は、とりわけ、3-Me THF を含む本発明の試料 49-52 が無荷重力が高いこと、及び永久伸びが小さいことの点で、比較試料 P よりも優越性を有することを示している。又、20 重量% より大きい硬質セグメントを持つ本発明の試料、試料 50-52 が、同じ重量% の硬質セグメントを有するが、軟質セグメントに Me THF コモノマーを持たない比較試料よりも 130℃ における一層良い熱安定性を呈し、及び小さい永久伸び及び高い無荷重力を有していた。

## 実施例 X

本実施例においては本発明のエラストマーから形成された糸がおむつの脚の開口部を伸縮自在にするために使用される。

エラストマーは：(a) 系に諸成分を供給するための計量ポンプ；(b) ジメチルテレフタレート (DMT)、ポリ(テトラヒドロフラン/3-メチルテトラヒドロフラン) 共重合ポリエーテル (THF / Me THF)、1,4-ブタンジオール (4G) 及びテトラブチルチタネート (TBT)

-46-

-279-

-47-

触媒が供給されるエステル交換容器；(c) 220ないし250℃の範囲の温度及び水銀柱30ないし10mmの真空で作動する直列の二つの予備重合体容器；(d) 255ないし260℃及び1ないし2mmHgで作動する“仕上げ”容器；及び(e) 流し込みダイ、急冷ベルト、切断機、フレーク乾燥器及びパッケージ系；を含んだ連続重合系中で製造された。

下記重量の材料が本系中に計量して添加され、本発明のエラストマー試料53が製造された。総ての重量は製造されたエラストマー100kg当たりのkgで与えられたが、消泡剤(ダウ・コーニング[Dow-Corning]フルイド[Fluid]DC-2000)は例外的に、百万部当たりの部(ppm)で表示されている。

DMT	27.95
4G(100%過剰)	21.12
9モル%の3-MeTHFを有する2753MWのp-THF/MeTHF	70.96
酸化防止剤AO-330	0.5

-48-

試料53は本発明のこれらの弾性糸がヒート・セットできる高温度を示すために使用された。853デニールの糸が、その元の長さの三倍の伸張において、一連の温度でのヒート・セット効率試験に暴露された。糸は試験が200℃で行われるまで破断しなかった。これらの試験で測定されたヒート・セット効率は下記のようなであった：

温度 (℃)	ヒート・セット効率 (%)
120	76
140	85
160	85
180	93
190	99
200	不合格

これらのデータは本発明のフィラメントが合成有機重合体の他の織物繊維と併用でき、該繊維(例えば160-180℃で1ないし1分間ヒート・セットできるナイロン)をヒート・セットするのに普通使用されている、相当程度の温度で好都合

-50-

TBT触媒

0.25

消泡剤

1ppm

得られた10.7のメルト・インデックスを有するエラストマーは実施例Ⅳに記載された装置を用いてスクリュウ熔融され、フィラメントとして熔融紡糸された。278#/分(303ヤード/分)で紡糸された888デニールの糸は下記の性質を有していた：

T	0.619
E	696
UP	0.0691
永久伸び%	66
熱安定性	良

糸はおむつの脚の開口部を伸縮自在にするために使用された。自動おむつ製造機はホットメルト接着剤により伸張条件下で糸を取り付けた。糸は5.0-5.5×もの大きい伸張下で取り付けられた。このように伸張が大きいために、同程度に伸張しない同重量の糸で製造できるよりも多くのおむつを製造することが可能である。

-49-

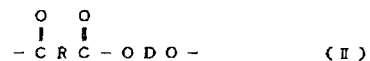
にヒート・セットできることを示している。

本発明の主なる特徴及び態様は以下の通りである。

1. エステル結合によって順一尾結合した多数の直鎖内の長鎖及び短鎖状エステルの繰り返し単位から本質的に構成されたエラストマーであり、該長鎖エステル単位は該エラストマーの70ないし90重量%を占めて下記式



によって表され、及び該短鎖エステル単位は該エラストマーの10ないし30重量%を占めて下記式



但し両式中

Rはテレフタル酸及び2,6-ナフタレンジカルボン酸から成る部類から選択されたジカルボン酸からカルボキシル基を除いた後に残る二個の残基を示し、

-51-

Gは80ないし90モル%の共重合したテトラヒドロフラン、及び2、3又は4炭素原子を有する環式アルキレンオキシドであって、該環式アルキレンオキシドの炭素原子の一つに結合する炭素原子1又は2のn-アルキル置換基を有する、3ないし20モル%の共重合した環式アルキレンオキシドを含む長鎖ポリアルキレンエーテルグリコールからヒドロキシル基を除いた後に残る二価の残基を示し、そして1,500ないし5,000の範囲の数平均分子量を有しており、及び

Dはエチレングリコール及び1,4-ブタンジオールから成る部類から選択されたジオールから末端ヒドロキシル基を除いた後に残る二価の残基を示す、  
によって表されている、熱可塑性、セグメント状、直鎖状共重合ポリエーテルエステル エラストマー。

2. 環式アルキレンオキシドが3-メチルテトラヒドロフランである上記1に記載のエラストマー

-52-

ジカルボン酸から誘導され、及び短鎖単位対長鎖単位の比が1.5ないし2.5の範囲である上記1又は2に記載のエラストマー。

9. 成成品の形態にある上記1又は2に記載のエラストマー。

10. エラストマーを熔融紡糸することによる上記1又は2に記載のエラストマーのフィラメントを形成する方法。

11. 熔融紡糸されたフィラメントが2.8ないし4xの範囲に延伸される上記10に記載の方法。

12. 熔融紡糸されたフィラメントが紡糸口金から少なくとも2500/分の速度で取り出される上記10に記載の方法。

13. フィラメントが熱緩和される上記10に記載の方法。

14. フィラメントが張力下で熱処理される上記10に記載の方法。

15. フィラメントが160ないし190℃の範囲の温度でヒート・セットされる上記10に記

載の方法。

3. 短鎖エステル単位がエラストマーの15ないし27重量%を占める上記1又は2に記載のエラストマー。

4. 3-メチルテトラヒドロフランのモル%が7ないし15の範囲である上記1又は2に記載のエラストマー。

5. 式Iの残基Gの分子量が2,000ないし3,800の範囲である上記1又は2に記載のエラストマー。

6. 短鎖エステル単位が1,4-ブタンジオール及びテレフタル酸から誘導され、及び短鎖単位対長鎖単位の比が2ないし5の範囲である上記1又は2に記載のエラストマー。

7. 短鎖エステル単位がエチレングリコール及びテレフタル酸から誘導され、及び短鎖単位対長鎖単位の比が3ないし5の範囲である上記1又は2に記載のエラストマー。

8. 短鎖エステル単位がエチレングリコール又は1,4-ブタンジオール及び2,6-ナフタレン

-53-

載の方法。

18. フィラメントがヒート・セットされる前に別の合成有機繊維と混合される上記15に記載の方法。

#### 4 図面の簡単な説明

添付図面はエラストマーの硬質セグメント対軟質セグメントのモル比(HS/SS)の関数として、本発明の種々なエラストマーから製造された熔融紡糸及び延伸された繊維の永久伸び(set)%のグラフを示す図面であり、これらの図が描かれた元のデータは実施例中に示されている。

第1図は第1表のデータに示される、本発明の試料と比較試料の硬質セグメント対軟質セグメントのモル比と永久伸び%との関係を示す図面である。

第2図は第2表のデータに示される、本発明の試料と比較試料の硬質セグメント対軟質セグメントのモル比と永久伸び%との関係を示す図面である。

第3図は第3表のデータに示される、本発明の

試料と比較試料の硬質セグメント対軟質セグメントのモル比と永久伸び%との関係を示す図面である。

第4図は第4表のデータに示される、本発明の試料と比較試料の硬質セグメント対軟質セグメントのモル比と永久伸び%との関係を示す図面である。

第5図は第5表のデータに示される、本発明の試料と比較試料の硬質セグメント対軟質セグメントのモル比と永久伸び%との関係を示す図面である。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平吉  
外1名



-56-

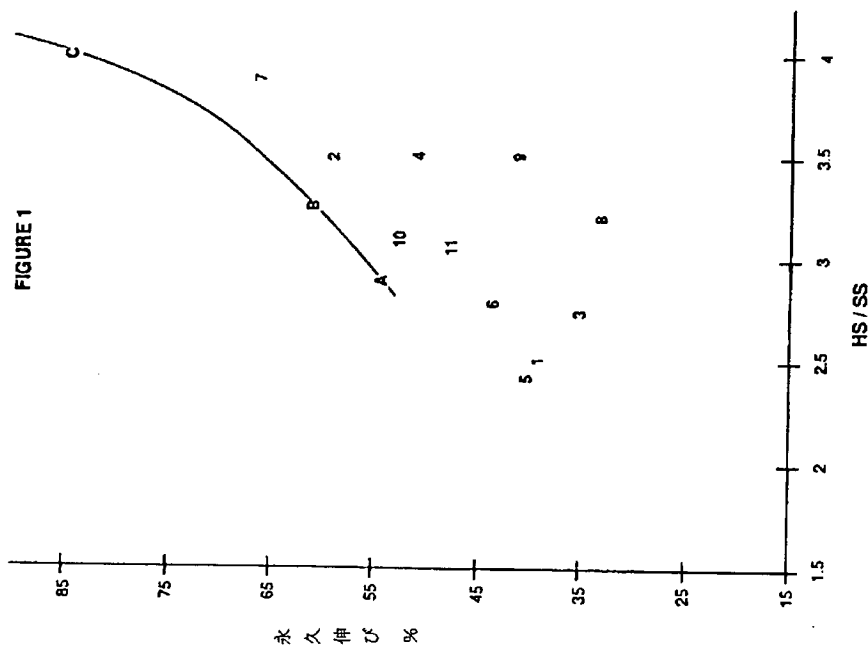


FIGURE 3

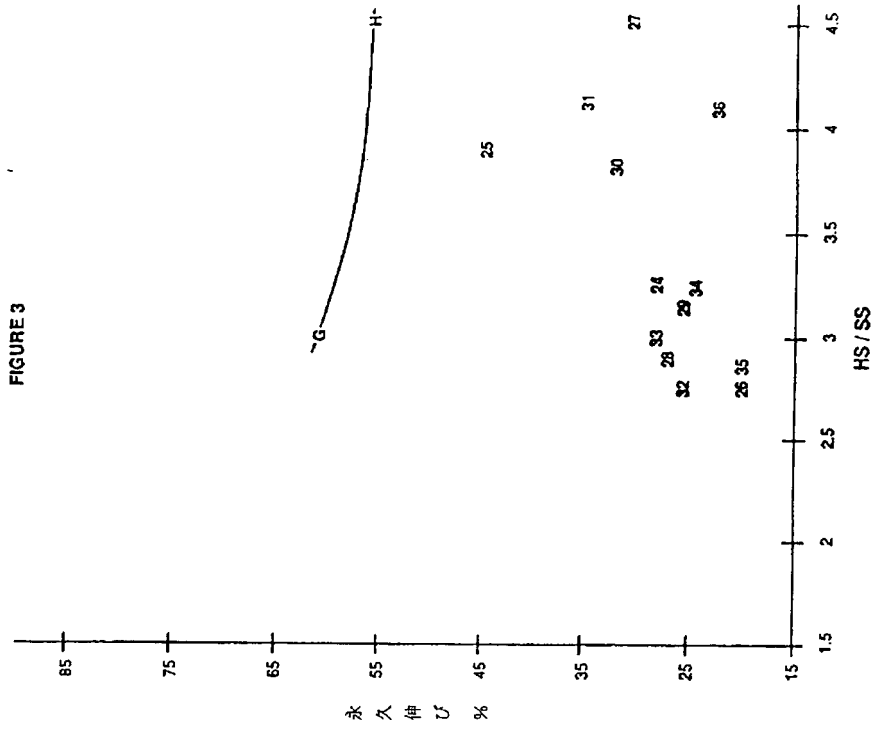


FIGURE 2

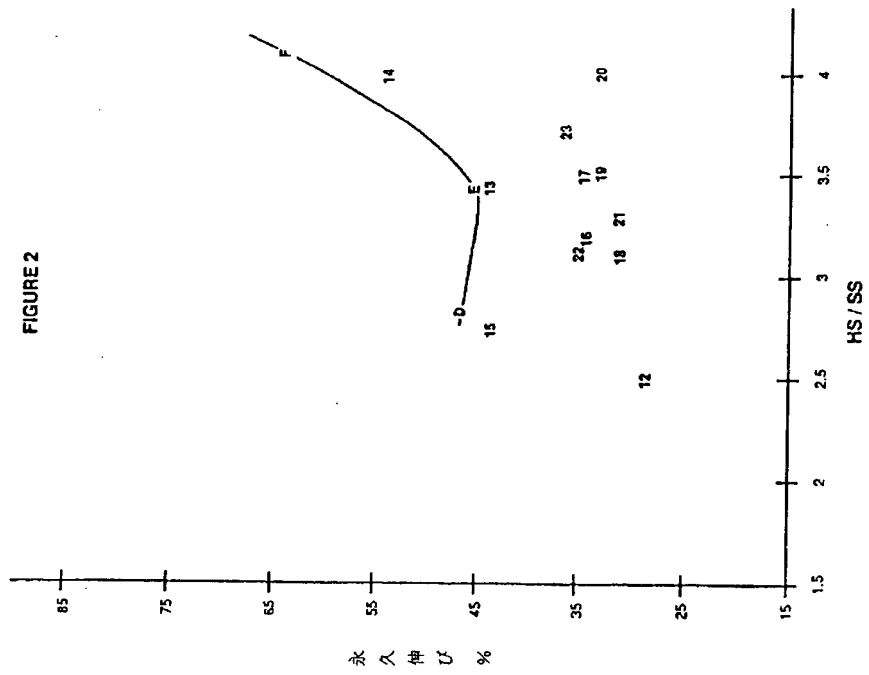


FIGURE 4

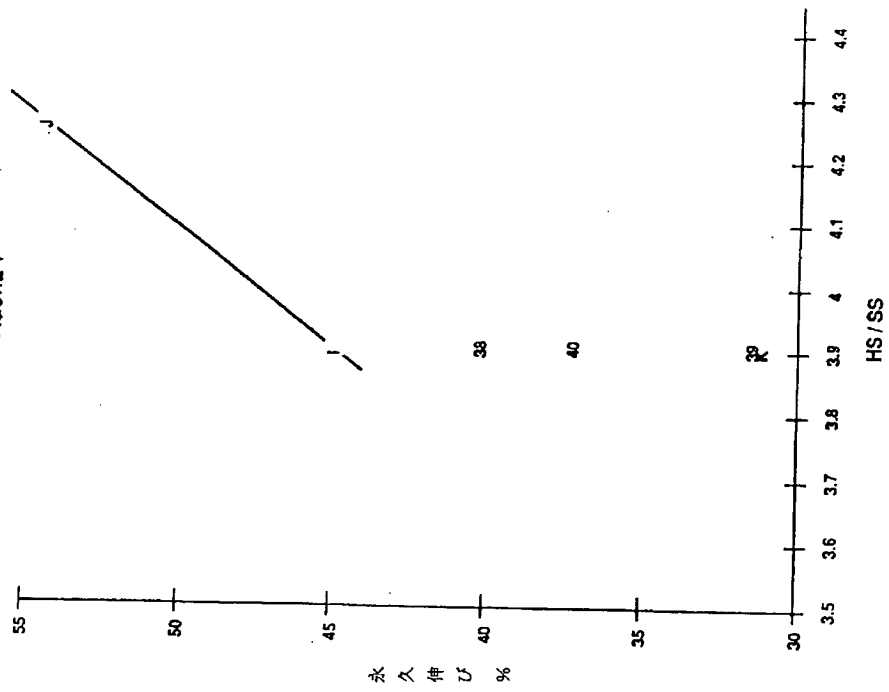


FIGURE 5

